VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

LDILI DLOTATI

PCT REC'D 0 6 APR 2005

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT PATENTIERBARKEIT

(Kapitel II des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 33223P WO WEITERES VORG		HEN	: siehe Formblatt PCT/IPEA/416	
Internationales Aktenzeichen Internationales Anmeldede PCT/EP2004/007391 06.07.2004		atum (Tag/Monat/Jahr)	Prioritätsdatum (TagMonatUahr) 11.07.2003	
Internationale Patentklassifikation (IPK) ode	r nationale Klassifikation und	IDK .	L	
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G18/28, C09D175/04, C08G18/32, C08G18/38, C08G18/62, C08G18/71				
000010/20, 000017 0/04, 000010/02, 000010/02, 000010/71				
Anmelder				
CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH et al				
1. Bei diesem Bericht handelt es sich um den internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird.				
Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.				
3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen				
a. (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) insgesamt 13 Blätter; dabei handelt es sich um				
Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit Berichtigungen, denen die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften).				
□ Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen				
Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht.				
b. [nur an das Internationale Büro gesandt)i> insgesamt (bitte Art und Anzahl der/des elektronischen				
Datenträger(s) angeben), der/die ein Sequenzprotokoll und/oder die dazugehörigen Tabellen enthält/enthalten, nur in computerlesbarer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).				
4. Dieser Bericht enthält Angaben	zu folgenden Punkten:			
☑ Feld Nr. I Grundlage des	Bescheids			
☐ Feld Nr. II Priorität				
☐ Feld Nr. III Keine Erstellu Anwendbarke	ng eines Gutachtens über t	Neuheit, erfinderische	e Tätigkeit und gewerbliche	
☐ Feld Nr. IV MangeInde Ei	nheitlichkeit der Erfindung			
☑ Feld Nr. V Begründete Found der gewe	eststellung nach Arikel 35 blichen Anwendbarkeit; L	(2) hinsichtlich der Ne Interlagen und Erkläru	uhelt, der erfinderischen Tätigkeit ngen zur Stützung dieser Feststellung	
☐ Feld Nr. VI Bestimmte an	geführte Unterlagen		•	
☐ Feld Nr. VII Bestimmte Må	ingel der internationalen A	Anmeldung	,	
☐ Feld Nr. VIII Bestimmte Be	merkungen zur internatio	nalen Anmeldung	•	
Datum der Einreichung des Antrags		Datum der Fertigstellun	g dieses Berichts	
		-		
03.02.2005		05.04.2005		
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung		Bevollmächtigter Bedie	nsteter	
beauftragten Behörde Europäisches Patentamt			is the state of th	
D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d		Neugebauer, U		
Fax: +49 89 2399 - 4465	оооо өрши и	Tel. +49 89 2399-6075		
1				

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/007391

	Feld Nr. I Grundlage des Berichts
١.	Hinsichtlich der Sprache beruht der Bericht auf der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
	 □ Der Bericht beruht auf einer Übersetzung aus der Originalsprache in die folgende Sprache, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist: □ internationale Recherche (nach Regeln 12.3 und 23.1 b)) □ Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4) □ internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 und/oder 55.3)
2.	Hinsichtlich der Bestandteile* der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf (<i>Ersatzblätter, die dem</i> Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt):
	Beschreibung, Seiten
	1-27 in der ursprünglich eingereichten Fassung
	Ansprüche, Nr.
	1-41 eingegangen am 03.02.2005 mit Schreiben vom 03.02.2005
	☐ einem Sequenzprotokoll und/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll
3	 Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen: □ Beschreibung: Seite □ Ansprüche: Nr. □ Zeichnungen: Blatt/Abb. □ Sequenzprotokoli (genaue Angaben): □ etwaige zum Sequenzprotokoli gehörende Tabellen (genaue Angaben):
	Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigefügten und nachstehend aufgelisteten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)). □ Beschreibung: Seite □ Ansprüche: Nr. □ Zeichnungen: Blatt/Abb. □ Sequenzprotokoll (genaue Angaben): □ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (genaue Angaben):
	 Wenn Punkt 4 zutrifft, können einige oder alle dieser Blätter mit der Bemerkung "ersetzt" versehen werden.

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/007391

Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)

Ja: Ansprüche 1-41

Nein: Ansprüche

Erfinderische Tätigkeit (IS)

Ja: Ansprüche 1-41

Gewerbliche Anwendbarkeit (IA)

Nein: Ansprüche Ja: Ansprüche: 1-41

Nein: Ansprüche:

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

siehe Beiblatt

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ZUR PATENTIERBARKEIT (BEIBLATT)

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007391

Zu Punkt V.

Im vorliegenden Bescheid wird auf folgendes Dokument verwiesen:

D1: EP 0 405 534 A (in der Anmeldung zitiert)

1. Neuheit (Art. 33(2) PCT)/Erfinderische Tätigkeit (Art. 33(3) PCT)

Der Gegenstand vorliegender Ansprüche 1-41 ist neu im Vergleich zum Stand der Technik, wie er im Internationalen Recherchenbericht zitiert worden ist. In keinem der im Internationalen Recherchenbericht genannten Dokumente wird ein fluormodifiziertes ein- oder zweikomponentiges Polyurethanharz, erhältlich durch die Herstellung eines fluormodifizierten Polyurethan-Prepolymers mit freien NCO-, Amino-und/oder Hydroxyl-Gruppen oder eines fluormodifizierten Polyolgemisches und nachfolgender Reaktion mit Luftfeuchtigkeit (1K-Applikation) oder einer Vernetzer-Komponente, einer Formulierungs-Komponente (F) sowie eines Katalysators, wobei das genannte Prepolymer aus einem fluormodifiziertem Makromonomer, einer höher- und einer niedermolekularen Polyol-Komponente und einer Polyisocyanat-Komponente hergestellt wird, sein Herstellungsverfahren und seine Verwendung offenbart.

Der Gegenstand vorliegender Ansprüche 1-41 beruht auch auf einer erfinderischen Tätigkeit, da weder in Dokument D1, das als nächstliegender Stand der Technik betrachtet werden kann, allein, noch in Verbindung mit einem anderen, im Internationalen. Recherchenbericht genannten Dokument aus den folgenden Gründen ein Hinweis auf das beanspruchte fluorierte PU-Harz und sein Herstellungsverfahren zu entnehmen ist: D1 offenbart fluorinierte Polyurethane für die Schutzbeschichtung von Steinmaterialien, die aus einem Diisocyanat, einem perfluorierten Monoalkohol und Butandiol hergestellt werden. Das fluorierte PU-Harz der vorliegenden Anmeldung unterscheidet sich von D1 durch die nachfolgende Reaktion des fluorierten Makromonomers, hergestellt aus einem Polyisocyanat, einem perfluorierten Monoalkohol und Diethanolamin, mit oben genannten Polyolen und einer Polyisocyanatkomponente.

Internationales Aktenzeichen

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ZUR PATENTIERBARKEIT (BEIBLATT)

PCT/EP2004/007391

Die technische Aufgabe liegt in der Bereitstellung von fluormodifizierten PU-Harzen zur permanenten öl- und wasserabweisenden Oberflächenbehandlung von mineralischen und nichtmineralischen Untergründen mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften. Diese Aufgabe wurde gelöst durch die oben genannte Beschichtungszusammensetzung, sie ermöglicht Beschichtungsoberflächen mit niedrigen kritischen Oberflächenspannungen und hohen Kontaktwinkeln mit guten Antigraffiti- und Antisoiling-Eigenschaften (siehe S. 21, Z. 18-21). D1 zeigt eine unterschiedliche Lösung auf, und es wurden keine Hinweise zur Modifizierung oder Kombination dieser Lösung gefunden. Daher wird der Inhalt der vorliegenden Anmeldung als neu und nicht offensichtlich betrachtet.

2. Gewerbliche Anwendbarkeit (Art. 33(4) PCT)

Die Anmeldung bezieht sich auf fluormodifizierte 1K- oder 2K Polyurethanharze zu Beschichtungszwecken und ist somit industriell anwendbar.

Ansprüche

- 1. Fluormodifiziertes ein- oder zweikomponentiges Polyurethanharz, erhältlich durch
 - a) die Herstellung eines fluormodifizierten Polyurethan-Prepolymers mit freien Isocyanat-Gruppen oder freien Amino- und/oder Hydroxyl-Gruppen oder eines fluormodifizierten Polyol-Gemisches mit freien Hydroxyl-Gruppen (<u>Bindemittel</u>), wobei man
 - a₁) ein fluormodifiziertes Makromonomer (A1) mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Amino- und/oder Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 500 bis 2000 Dalton, eine höhermolekularen Polyol-Komponente (A2) mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 500 bis 6000 Dalton sowie gegebenenfalls eine niedermolekularen Polyol-Komponente (A3)
 (i) mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 499 Dalton entweder

mit einer Polyisocyanat-Komponente (B)(i), bestehend aus mindestens einem Diisocyanat, Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren (cyclo)aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen gleicher oder unterschiedlicher Reaktivität, ggf. in Gegenwart einer Lösemittel-Komponente (L)(i) und ggf. in Gegenwart eines Katalysators zur Reaktion bringt

oder

ggf. in Gegenwart einer Lösemittel-Komponente (L)(i) und ggf. in Gegenwart eines Katalysators abmischt,

a₂) ggf. das fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch aus Stufe a₁) mit einer ggf. fluormodifizierten Funktionalisierungs-Komponente (C)(i) mit einer oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Aminound/oder Hydroxyl-Gruppen und/oder einer oder mehreren gegenüber Hydroxyl-Gruppen reaktiven Isocyanat-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 2500 Dalton, ausgewählt aus den Gruppen der (cyclo)aliphatischen und/oder aromatischen Polyole und/oder Polyamine und/oder Polyaminoalkohole und/oder reaktiven polyhedralen oligomeren Polysilasesquioxane (POSS) der allgemeinen Formel (RSiO_{1.5}) $_{\rm h}$ mit n = 4, 6, 8, 10, 12 und R = beliebiger organischer Rest mit 1 bis 100 C-Atomen und 0 bis 50 N- und/oder 0 bis 50 O- und/oder 0 bis 50 F- und/oder 0 bis 50 Si- und/oder 0 bis 50 S-Atomen und einer Molmasse von 250 bis 25 000 Dalton, zur Reaktion bringt,

a₃) das fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch aus den Stufen a₁) oder a₂) mit einer Formulierungs-Komponente (F)(i) versetzt

sowie schließlich durch

die Herstellung eines fluormodifizierten Polyurethanharzes mit einem polymergebundenen Fluor-Gehalt von 1 bis 4 Gew.-% im Gesamtsystem, indem man das fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer aus Stufe a₃) im Falle einer einkomponentigen Applikation mit Luftfeuchtigkeit oder das fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch aus Stufe a₃) (Bindemittel) im Falle einer zweikomponentigen Applikation mit einer Vernetzer-Komponente (D) (Härter), einer Formulierungs-Komponente (F)(ii) ggf. in Gegenwart einer Lösemittel-Komponente (L)(iii) sowie eines Katalysators zur Reaktion bringt und wobei man als Vernetzer-Komponente (D) im Falle des Polyol-Gemisches aus Stufe a₃) eine Polyisocyanat-Komponente (B)(iii), bestehend aus mindestens einem Diisocyanat, Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren (cyclo)aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen gleicher oder unterschiedlicher Reaktivität und im Falle des Polyurethan-Prepolymers eine Polyisocyanat-Komponente (B)(iii) oder eine niedermolekulare Polyol-Komponente (A3)(ii) mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 499 Dalton und/oder eine niedermolekulare

Polyamin-Komponente (E) mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven (cyclo)aliphatischen oder aromatischen Amino-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton einsetzt.

- 2. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das fluormodifizierte Makromonomer (A1) dadurch hergestellt wurde, dass man
 - c₁) eine Fluoralkohol-Komponente (A4) bestehend aus einem Perfluoralkylalkohol mit terminalen Methylen-Gruppen (Kohlenwasserstoff-Spacern) der allgemeinen Formel

.
$$CF_3$$
-(CF_2)_x-(CH_2)_y-OH,
mit $x = 3 - 20$ und $y = 1 - 6$

oder einem Hexafluorpropenoxid (HFPO)-Oligomer-Alkohol der allgemeinen Formel

$$CF_3CF_2CF_2O-CF(CF_3)CF_2O)_z-CF(CF_3)CH_2-OH$$
,
mit z =1 - 10

oder aber Gemische aus diesen mit einer gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl-Gruppe und einer Molekularmasse von 250 bis 5000 Dalton mit einer Polyisocyanat-Komponente (B)(ii), bestehend aus mindestens einem Diisocyanat, Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren (cyclo)aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen gleicher oder unterschiedlicher Reaktivität, ggf. in Gegenwart einer Lösemittelkomponente (L)(ii) und ggf. in Gegenwart eines Katalysators zur Reaktion bringt,

c₂) ggf. das Preaddukt aus Stufe c₁) vollständig mit einer Funktionalisierungs-Komponente (C)(ii) mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Amino- und/oder Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton, ausgewählt aus der Gruppe der (cyclo)aliphatischen und/oder aromatischen Polyole und/oder Polyamine und/oder Polyaminoalkohole, zur Reaktion bringt.

- 3. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als fluormodifiziertes Makromonomer (A1)
 Umsetzungsprodukte bzw. Makromonomere mit monomodaler
 Molmassenverteilung aus monofunktionellen Perfluoroalkylkoholen,
 Isophorondiisocyanat oder Toluendiisocyanat und Diethanolamin eingesetzt werden.
- Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als fluormodifiziertes Makromonomer(A1) ggf. lösemittelhaltige Umsetzungsprodukte aus
 - i) Perfluoroalkylalkenen und Diethanolamin, vorzugsweise
 Perfluoralkylalkene mit terminalen Methylen-Gruppen (Kohlenwasserstoff-Spacern) der allgemeinen Formel

$$CF_3$$
-(CF_2)_x- CH = CH_2 ,
mit x = 3 - 20

und/oder

ii) Alkyl(per)fluoro(meth)acrylaten und/oder (Per)fluoroalkyl(meth)acrylaten und/oder (Per)fluoroalkyl-(per)fluoro(meth)acrylaten und Diethanolamin

und/oder

iii) (Per)fluoroalkylalkylenoxiden und N-Methylethanolamin oder Diethanolamin mit bevorzugten (Per)fluoroalkylalkylenoxiden der allgemeinen Formel $CF_3-(CF_2)_x-CH_2-C_2H_3O$ mit x = 3 - 20

eingesetzt werden.

- 5. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als höhermolekulare Polyol-Komponente (A2) (hydrophob modifizierte) Polyalkylenglykole, aliphatische oder aromatische Polyester, Polycaprolactone, Polycarbonate, hydroxyfunktionelle Makromonomere und Telechele wie α,ω-Polymethacrylatdiole, α,ω-Dihydroxyalkylpolydimethylsiloxane, hydroxyfunktionelle Epoxid-Harze, hydroxyfunktionelle Keton-Harze, hydroxyfunktionelle Polysulfide, hydroxyfunktionelle Triglyceride, oxidativ trocknende Alkydharze auf Basis von Bisepoxiden und ungesättigten Fettsäuren oder Gemische daraus eingesetzt werden.
- 6. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A2) lineare bzw. difunktionelle (hydrophob modifizierte) Polyether- und/oder Polyester- und/oder Polycaprolacton- und/oder Polycarbonat-Polyole und/oder α,ω-Polymethacrylatdiole mit einer Molekularmasse von 500 bis 3 000 Dalton eingesetzt werden.
- 7. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A3)(i) und (A3)(ii) 1,4-Butandiol und/oder 2-Methyl-1,3-propandiol und/oder 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol eingesetzt werden.
- 8. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponenten (B)(i) und/oder (B)(ii) und/oder (B)(iii) difunktionelle Polyisocyanat-Derivate bzw. Umsetzungsprodukte aus mindestens trifunktionellen aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten und ggf. fluormodizierten aminofunktionellen polyhedralen oligomeren Polysilasesquioxanen (POSS) der allgemeinen Formel (RSiO_{1.5})_n mit n = 4, 6, 8,

- 10, 12 und R = beliebiger organischer Rest mit 1 bis 100 C-Atomen und 0 bis 50 N- und/oder 0 bis 50 O- und/oder 0 bis 50 F- und/oder 0 bis 50 Si- und/oder 0 bis 50 S-Atomen eingesetzt werden.
- 9. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente (C)(i) um reaktive polyhedrale oligomere Polysilasesquioxane (POSS) der allgemeinen Formel (RSiO_{1.5})₈ mit R = Aminopropyl und/oder Isocyanatopropyl und ggf. CH₂CH₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂CF₃ und/oder H und/oder C₁-C₂₅-Alkyl und/oder C₃-C₂₅-Cycloalkyl und/oder C₆-C₃₀-Aryl und/oder (CH₂)₃(OCH₂CH₂)₆OMe und/oder und/oder Epoxypropyl und/oder Dimethoxysilyloxy und/oder Methacryloyloxypropyl und/oder Triethoxysilylpropyl handelt.
- Fluormodifiziertes Plyurethanharn nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (C)(i) reaktive polyhedrale oligomere Polysilasesquioxane (POSS) der allgemeinen Formel

 $(R_aX_bSiO_{1,5})_m$

verwendet werden,

wobei a = 0 oder 1 b = 0 oder 1 a + b = 1m = 4, 6, 8, 10, 12

sowie

- R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-,
 Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinylgruppe oder
 Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert
 sind oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere
 Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine
 Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,
- X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-,

Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphin-, Polyethergruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R

bedeuten und sowohl die Substituenten von Typ R als auch die Substituenten von Typ X gleich oder unterschiedlich sind.

- Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als niedermolekulare Polyamin-Komponente (E) (cyclo) aliphatische und/oder aromatische Polyamine und/oder Aminoalkohole eingesetzt werden.
- 12. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als niedermolekulare Polyamin-Komponente (E) latente Härter auf Basis von Aldiminen und/oder Ketiminen und/oder Enaminen eingesetzt werden.
- 13. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Formulierungs-Komponente (F)(i) und (F)(ii) Entschäumer, Entlüfter, Gleit- und Verlaufadditive, Dispergieradditive, Substratnetzadditive, Hydrophobierungsmittel, Rheologieadditive, Koaleszenzhilfsmittel, Mattierungsmittel, Haftvermittler, Frostschutzmittel, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Bakterizide, Fungizide, weitere Polymere sowie Füllstoffe, Pigmente, Nanopartikel oder geeignete Kombination daraus eingesetzt werden.
- 14. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das NCO/OH-Equivalent-Verhältnis der Komponenten (A1), (A2), (A3)(i) und (B)(i) in Stufe a) auf einen Wert von 0,5 bis 10,0, vorzugsweise 1,5 bis 6,0, eingestellt wird.

- 15. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das NCO/OH-Equivalentverhältnis der Komponenten (A4) und (B)(ii) in Stufe c₁) auf 1,9 bis 2,1 und das NCO/OH+NH-Equivalentverhältnis der Komponenten im Preaddukt aus Stufe c₁) und (C)(ii) in Stufe c₂) auf 0,95 bis 1,05 eingestellt wird.
- 16. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das NCO/OH-Equivalent-Verhältnis von Bindemittel und Härter in Stufe b) auf einen Wert von 1,0 bis 2,0, vorzugsweise 1,0 bis 1,5, eingestellt wird.
- 17. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstufen a), b) und c) in Gegenwart von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Komponenten (A) und (B) eines für Polyadditionsreaktionen an Polyisocyanaten üblichen Katalysators durchgeführt werden.
- 18. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe a) der Festkörpergehalt an fluormodifiziertem Polyurethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch, bestehend aus den Komponenten (A1), (A2), (A3)(i) (B)(i) und (C)(i), auf 25 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Bindemittels, bestehend aus den Komponenten (A1), (A2), (A3)(i), (B)(i), ggf. (C)(i), (F)(i), ggf. L(i) und ggf. (L)(iii), eingestellt wird.
- 19. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe a) der Festkörpergehalt an fluormodifiziertem Polymethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch auf 50 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Bindemittels, eingestellt wird.
- 20. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe b) der Festkörpergehalt an Vernetzer-Komponente, bestehend aus den Komponenten (B)(iii) bzw. (B)(iii) oder (A3)(ii) und/oder (E), auf 25 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Härters (D), bestehend

aus den Komponenten (B)(iii) oder (A3)(ii) und/oder (E), (F)(ii) und ggf. (L)(iii), eingestellt wird.

- 21. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe b) der Festkörpergehalt an Vernetzerkomponente auf 50 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Härters (D), eingestellt wird.
- 22. Fluormodifiziertes Polyurethanharz nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan-Polymer bestehend aus den Komponenten (A), (B), (C) und (E) eine mittlere Molekularmasse (Zahlenmittel) von 10 000 bis 100 000 Dalton aufweist.
- 23. Verfahren zur Herstellung des fluormodifizierten Polyurethanharzes nach den Ansprüchen 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - a) ein fluormodifiziertes Polyurethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch (Bindemittel), dadurch herstellt, dass man
 - a₁) die Komponenten (A1), (A2) und (A3)(i) entweder mit der Komponente (B)
 (i) ggf. in Gegenwart einer Lösemittel-Komponente (L)(i) und ggf. in
 Gegenwart eines Katalysators zur Reaktion bringt, wobei die HydroxylGruppen der Komponenten (A1), (A2), (A3)(i) teilweise oder vollständig
 mit den Isocyanat-Gruppen der Komponente (B)(i) umgesetzt werden, oder
 ggf. in Gegenwart einer Lösemittel-Komponente (L)(i) und ggf. in
 Gegenwart eines Katalysators abmischt,
 - a₂) ggf. das fluormodifzierte Polyurethan-Prepolymer oder das Polyol-Gemisch aus Stufe a₁) noch mit einer ggf. fluormodifizierten Funktionalisierungs-Komponente (C)(i) zur Reaktion bringt,
 - a₃) das fluormodifzierte Polyurethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch aus den Stufen a₁) oder a₂) mit einer Formulierungs-Komponente (F)(i) versetzt, wobei die Formulierungsbestandteile einzeln oder gemeinsam vor, während

oder nach der Umsetzung oder Abmischung der einzelnen Komponenten zugegeben werden, und .

- b) ein fluormodifiziertes Polyurethanharz dadurch herstellt, dass man das fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer aus Stufe a₃) im Falle einer einkomponentigen Applikation mit Luftfeuchtigkeit oder das fluormodifizierte Polyurethan-Prepolymer oder Polyol-Gemisch aus Stufe a₃) (Bindemittel) im Falle einer zweikomponentige Applikation mit einer Vernetzer-Komponente (D) (Härter), einer Formulierungs-Komponente (F) (ii) und ggf. einer Lösemittel-Komponente (L)(iii), ggf. in Gegenwart eines Katalysators zur Reaktion bringt, wobei als Vernetzer-Komponente (D) im Falle des Polyol-Gemisches eine Polyisocyanat-Komponente (B)(iii) und im Falle des Polyurethan-Prepolymers eine Polyisocyanat-Komponente (B)(iii) oder eine niedermolekulare Polyol-Komponente (A3)(ii) und/oder eine niedermolekulare Polyamin-Komponente (E) eingesetzt und die Formulierungsbestandteile einzeln oder gemeinsam vor, während oder nach der Abmischung der einzelnen Komponenten zugegeben werden.
- 24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass man das fluormodifizierte Makromonomer (A1) dadurch herstellt, dass man
 - ci) eine Fluoralkohol-Komponente (A4) mit der Polyisocyanat-Komponente (B)
 (ii) ggf. in Gegenwart einer Lösemittel-Komponente (L)(ii) und ggf. in
 Gegenwart eines Katalysators zur Reaktion bringt, wobei die
 Reaktionsbedingungen und die Selektivitäten der Komponenten (A4) und
 (B)(ii) so gewählt werden, dass nur eine Isocyanat-Gruppe der Komponente
 (B)(ii) mit der Komponente (A4) reagiert, und anschließend
 - c₂) ggf. das Preaddukt aus Stufe c₁) vollständig mit der Funktionalisierungs-Komponente (C)(ii) zur Reaktion bringt, wobei die Reaktionsbedingungen und die Selektivität der Komponente (C)(ii) so gewählt werden, dass nur eine reaktive Gruppe der Komponente (C)(ii) mit der/den freien Isocyanat-Gruppe(n) des Preaddukts reagiert.

- Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktionsstufen a₁) und a₂) bei einer Temperatur von 40 bis 120 °C durchführt.
- 26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei einer Temperatur von 50 bis 110 °C ausgeführt wird.
- 27. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktionsstufen a₃) und b) bei einer Temperatur von 10 bis 60 °C durchführt.
- 28. Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei einer Temperatur von 20 bis 50 °C durchgeführt wird.
- 29. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktionsstufen c₁) und c₂) bei einer Temperatur von 20 bis 50 °C durchführt.
- 30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei einer Temperatur von 0 bis 30 °C ausgeführt wird.
- 31. Verwendung der fluormodifizierten Polyurethanharze nach den Ansprüchen 1 bis 22 im Bau- oder Industriebereich zur permanenten öl- und wasserabweisenden Oberflächenbehandlung bzw. -modifizierung von mineralischen und nichtmineralischen Untergründen.
- 32. Verwendung der fluormodifizierten Polyurethanharze nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass die mineralischen und nicht mineralischen Untergründe anorganische Oberflächen sind.
- 33. Verwendung der fluormodifizierten Polurethanharze nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Oberflächen z.B. poröse, saugende, raue

und polierte Baumaterialien und Bauwerkstoffe aller Art (wie z. B. Beton, Gips, Kieselsäure und Silikate, Kunststein, Naturstein (wie z. B. Granit, Marmor, Sandstein, Schiefer, Serpentin), Ton, Zement, Ziegel) sowie Emaille, Füllstoffe und Pigmente, Glas, Keramik, Metalle und Metalllegierungen sind.

- 34. Verwendung der fluormodifizierten Polyurethanharze nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass die mineralischen und nicht mineralischen Untergründe organische Oberflächen sind.
- 35. Verwendung der fluormodifizierten Polurethanharze nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Oberflächen z. B. Holz und Holzwerkstoffe, Holzfurnier, glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK), Kunststoffe, Leder, Naturfasern, polare organische Polymere aller Art, Verbundmaterialien sind.
- Verwendung der fluormodifizierten Polyurethanharze nach den Ansprüchen 1 bis
 22 zur permanenten öl- und wasserabweisenden Oberflächenbehandlung bzw.
 -modifizierung im Baubereich.
- 37. Verwendung der fluormodifizierten Polyurethanharze nach Anspruch 36 als
 - Antigraffiti / Antisoiling Coatings
 - Easy-To-Clean Coatings
 - Beschichtungen aller Art
 - Abdichtungen
 - Betonfertigteile
 - Betonformteile
 - Fliese und Fuge
 - Kleb- und Dichtstoffe
 - Lärmschutzwände
 - Korrosionsschutz
 - Putze und Dekorputze
 - Wärmedämmverbundsysteme (WDVS) und Wärmedämmsysteme (WDS).

- Verwendung der fluormodifizierten Polyurethanharze nach Anspruch 36 und 37,
 worin Beschichtungen aller Art umfassen
 - Balkonbeschichtungen,
 - Dach(ziegel)beschichtungen,
 - Einbrennlacke,
 - Farben und Lacke,
 - Fassadenfarben,
 - Bodenbeschichtungen,
 - leicht-, mittel und hochbelastbare Industrieböden,
 - Parkdeckbeschichtungen,
 - Sportböden.
- Verwendung der fluormodifizierten Polyurethanharze nach den Ansprüchen 1 bis
 20 im Bereich
 - Automobilindustrie
 - Coil Coatings
 - Einbrennlacke
 - Glasfassaden und Glasoberflächen
 - Keramik und Sanitärkeramik
 - Lederzurichtung
 - oberflächenmodifizierte Füllstoffe und Pigmente
 - Papierbeschichtung
 - Rotoren von Windkraftanlagen
 - Schiffsfarben.
- Verwendung der fluormodifizierten Polyurethanharze nach den Ansprüchen 1 bis
 im Bau- oder Industriebereich zur Massenhydrophobierung/-oleophobierung
 von Beton.
- 41. Beton nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Beton für Betonfertigteile, Betonformteile, Ortbeton, Spritzbeton und Transportbeton handelt.

